

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,  
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

**Металлография и металловедение сталей.**

**1. Сплавы и наноматериалы в ядерной энергетике**

**В. Г. Кириченко**

**С.В. Литовченко**

*Учебное пособие для студентов старших курсов.*

**Харьков – 2012**

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.383

К-21

**Кириченко В. Г., Литовченко С.В.**

**Металлография и металловедение сталей. 1. Сплавы и  
наноматериалы в ядерной энергетике**

Учебное пособие. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. –70с.

В пособии изложены основы исследования, разработок и использования сплавов и наноматериалов в ядерной энергетике и технике. Приведены основные свойства наноструктурных материалов. Рассмотрены перспективы применения наноматериалов в ядерной энергетике, связанные с созданием наноструктурных материалов и покрытий конструкционных элементов АЭС и будущих ТЯР для увеличения показателей твердости и прочности, повышения коррозионной и радиационной стойкости. Также рассмотрены основные проблемы, возникающие при разработке методов модифицирования ядерного топлива, разработке дисперсно-упрочненных сталей, создании пористых керамик и каркасов, фильтров и мембран, разработке наноструктурных суперпроводников и сверхпроводников, создании наноструктурных магнитных композитов.

Для студентов старших курсов.

Табл.3. Илл 17. Библиогр.; 32 назв.

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.383

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2012

© В. Г. Кириченко С.В. Литовченко, 2012

## **СОДЕРЖАНИЕ**

	<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СТАЛЕЙ</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>СПЛАВЫ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ЯДЕРНОЙ</b>	<b>25</b>
	<b>ЭНЕРГЕТИКЕ</b>	
	<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>68</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные и функциональные материалы - ядерные топливные и конструкционные материалы, сверхпроводники, магниты, композиты и многие другие - определяют конкурентоспособность не только отдельной продукции, но технологического уклада страны в целом [1-4]. В атомной энергетике всегда существовала проблема конструкционных материалов для ядерных энергетических установок. Кардинально она решается замыканием ядерного топливного цикла и созданием нового класса конструкционных и топливных материалов. Должен существовать целый комплекс: научно-техническая продукция и научно-технические услуги (реакторные испытания и послереакторные исследования). Это означает изменение всей атомной энергетики: энергетическая безопасность может быть обеспечена в такой новой системе на многие сотни лет. Главное - обеспеченное и подтвержденное по всем правилам МАГАТЭ решение крупной научно-технической проблемы, придающее новый импульс развитию атомной энергетики и обеспечивающее долговременную энергетическую безопасность.

Характерные примеры разработки новых материалов - это и топливные композиции для АЭС, и циркониевые сплавы для ТВЭЛОВ, и ТВЭЛЫ для новых энергетических объектов, и достижения в области метрологического обеспечения конструкционных и функциональных материалов для ядерных установок

Естественно, развитие атомной энергетики предполагает и развитие систем передачи электроэнергии. Это и сверхпроводниковая электроэнергетика, и прочные композиционные провода и кабели из материалов, обладающих проводимостью меди и прочностью стали. Пока инвестиций в эту сферу недостаточно. Реализовать инфраструктурные инновации в энергетике - задача ближайшего будущего.

Отметим важность совершенствования системы измерений параметров конструкционных и ядерных материалов, поскольку задачи анализа, контроля, учета, физической защиты конструкционных и ядерных материалов актуальны по-прежнему. Необходимо разрабатывать новые экспрессные методы, связанные с новыми материалами и композициями, аналитические системы контроля технологических цепочек, в конечном итоге — автоматизированные системы управления качеством при использовании всех ядерных материалов в технологических процессах. Это сложная и объемная научно-техническая задача. Среди экспериментальных методов анализа материалов не потеряла своей значимости физическая и структурная металлография металлов, сплавов и сталей.

Металлография (Metallography) – это изучение структуры металлов и сплавов различными методами, в частности, с помощью оптической и электронной микроскопией. Металлография – раздел науки о металлах и сплавах, имеет отношение к физической металлургии процессов, имеет отношение к извлечению металлов из их руд и их очистке. Физическая

металлургия работает с физическими и механическими свойствами металлов в соответствии с их соединением, обработкой и условиями внешней среды. Механические характеристики изучают реакции металлов и сплавов на приложенные внешние силы.

К металлам относятся непрозрачные блестящие элементарные вещества, которые являются хорошим проводником тепла и электричества и хорошо отражают свет. Большинство металлов ковкие и пластичны и отличаются большей плотностью, чем другие вещества. По своей структуре металлы отличаются от неметаллов сильной межатомной связью и наличием электронов проводимости. Способность электронов проводимости к переносу электрических зарядов и тот факт, что эти способности уменьшаются с увеличением температуры, возможность применения модели свободных электронов устанавливают главные различия металлических твердых тел.

Стали - это сплавы на основе железа. Границей между низколегированными и высоколегированными сталями обычно считается содержание легирующих элементов около 5 % .

## **1. ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СТАЛЕЙ**

Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода до 2,14% называются сталями. Содержание марганца - также принципиальный дифференцирующий фактор, причем сталь обычно содержит, по крайней мере, 0,25 % Mn, а технически чистое железо значительно меньше. Стали после литья – ковкие в некотором интервале температур. Стали сочетают высокую жесткость с достаточной статической и циклической прочностью. Эти параметры можно менять в широком диапазоне за счет изменения концентрации углерода, легирующих элементов и технологий термической и химико-термической обработки. Изменив химический состав, можно получить, стали с различными свойствами, и использовать их во многих отраслях техники и народного хозяйства.

Углеродистые стали, классифицируют по содержанию углерода, назначению, качеству, степени раскисления и структуре в равновесном состоянии.

Стали, устойчивые против электрохимической коррозии, называются коррозионно-стойкими (нержавеющими). Устойчивость стали против коррозии достигается введением в нее элементов, образующих на поверхности плотные, прочно связанные с основой защитные пленки, препятствующие непосредственному контакту стали с агрессивной средой, а также повышающие ее электрохимический потенциал в данной среде.

Нержавеющие стали, разделяют на две основные группы: хромистые и хромоникелевые.

Хромистые коррозионно-стойкие стали применяют трех типов: с 13, 17 и 27 % Cr, при этом в сталях с 13 % Cr содержание углерода может изменяться в зависимости от требований в пределах от 0,08 до 0,40 %. Структура и свойства хромистых сталей зависят от количества хрома и углерода. В соответствии со структурой, получаемой при нормализации, хромистые стали подразделяют на следующие классы: ферритный (стали 08X13, 12X17, 15X25T, 15X28), мартенситно- ферритный (12X13) и мартенситный (20X13, 30X13, 40X13).

Хромоникелевые нержавеющие стали в зависимости от структуры подразделяют на аустенитные, аустенитно-мартенситные и аустенитно-ферритные. Структура хромоникелевых сталей зависит от содержания углерода, хрома, никеля и других элементов.

Стали аустенитного класса с 18 % Cr и 9-10 % Ni (12X18H9, 17X18H9 и др.) в результате закалки приобретают аустенитную структуру и характеризуются высокой пластичностью, умеренной прочностью, хорошей коррозионной стойкостью в окислительных средах. Эти стали технологичны (хорошо свариваются, штампуются, подвергаются холодной прокатке и т.д.). Стали 12X18H9, 17X18H9 после медленного охлаждения из аустенитной области имеют структуру состоящую из аустенита, феррита и карбидов. С целью растворения карбидов, а также предотвращения их выделения в процессе медленного охлаждения аустенитные стали нагревают до 1050-1120 °С и закаливают в воде, масле или на воздухе. Аустенитные стали не склонны



к хрупкому разрушению при низких температурах, поэтому хромоникелевые коррозионно-стойкие стали широко используются в криогенной технике для хранения сжиженных газов, изготовления оболочек топливных баков и ракет.

Стали аустенитно-мартенситного класса (09X15H8Ю, 09X17H7Ю) получили широкое применение в основном как высокопрочные. Они хорошо свариваются, устойчивы против атмосферной коррозии. С целью обеспечения достаточной прочности и одновременно повышенной коррозионной стойкости сталь 09X15H8Ю подвергается следующей термической обработке: закалке на аустенит ( $925-975^{\circ}\text{C}$ ) с последующей обработкой холодом ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) и старением ( $350-380^{\circ}\text{C}$ ). Эти стали применяют для изготовления обшивки, сопловых конструкций и силовых элементов узлов летательных аппаратов.

Стали аустенитно-ферритного класса (08X22H6Т, 03X23H6, 08X21H6M2Т, 10X25H5M2 и др.) содержат 18-30 % Cr, 5-8 % Ni, до 3 % Mo, 0,03-0,10 % C, а также добавки Ti, Nb, Cu, Si и Ni. Эти стали после закалки в воде с  $1000-1100^{\circ}\text{C}$  имеют структуру, состоящую из равномерно распределенных между собой зерен аустенита и феррита с содержанием последнего порядка 40-60 %. Эти стали, применяют в химическом и пищевом машиностроении, судостроении, авиации, медицине.

Среди сталей следует выделить хладостойкие и радиационностойкие стали. Явление хладноломкости, т.е. хрупкого разрушения, связанного с действием низких температур, впервые стало предметом широкого

обсуждения в связи с бурным строительством железных дорог в конце XIX века.

При понижении температуры наблюдаются аварии газо- и трубопроводов, мостов, резервуаров, нефтехранилищ. В период зимнего отстоя судов наблюдается возникновение трещин по бортам и днищу, а также случаи полного разрушения судов. Зародыши трещин, как правило, располагаются в разупрочненных местах термического влияния сварки и зонах концентрации напряжений.

Стимулом для развития криогенной техники явилось осуществление космических и ядерных программ. Важнейшим фактором дальнейшего развития техники низких температур является создание материалов, пригодных для работы в этих условиях.

Конструирование и выпуск хладостойкой и криогенной техники должны быть основаны на глубоком знании поведения материалов при низких температурах, надежных методах оценки работоспособности и долговечности материалов, научно обоснованных рекомендациях по выбору материалов.

Под хладостойкостью материала понимают способность его сопротивляться деформации и разрушению при понижении температуры.

Обычно минимальная рабочая температура определяется температурой вязко-хрупкого перехода, при которой вязкость падает до неприемлемо малых значений. Эту характеристику можно оценивать, в частности, задавая

требуемый уровень ударной вязкости или долю вязкой составляющей в изломе. Однако вид излома в некоторых случаях не дает объективной оценки критической температуры хрупкости. При испытании аустенитных сталей излом сохраняет вязкий характер во всем температурном диапазоне.

Проведение испытаний на динамический изгиб образцов с концентратором напряжений позволяет дополнительно учесть влияние скорости нагружения и получить при этом более высокие критические температуры большинства сталей. Использование вместо образцов типа Менаже ( $R = 1$  мм) образцов с более острым надрезом типа Шарпи ( $R = 0,25$  мм) или с инициированной усталостной трещиной позволяет более надежно выявить критическую температуру хрупкости. По хладостойкости металлические материалы, используемые при низких температурах, условно могут быть разбиты на четыре основные группы:

1. Металлы и сплавы, характеристики механических свойств которых позволяют использовать их до  $-60$  °С. Они являются основными конструкционными материалами холодильного машиностроения. Их используют также для изготовления изделий так называемого северного исполнения. К этой группе относятся качественные углеродистые и низколегированные стали ферритного и перлитного классов с ОЦК решеткой.

2. Ко второй группе относятся сплавы, сохраняющие вязкость и пластичность при охлаждении до 170 К. Это стали с 0,2–0,3 % С,

дополнительно легированные Ni, Cr, Ti, Mo. К этой группе относятся, например, низкоуглеродистые ферритные стали с 2–5% Ni, используемые при температурах 210–150 К.

3. К третьей группе относятся сплавы, способные без ухудшения свойств выдерживать температуры до 77 К (температура кипения жидкого азота). Сюда относятся стали типа 12X18H10T, 0H9A, большинство сплавов на основе Al, Ti, Cu, не обнаруживающих склонности к хрупкому разрушению. Для ненагруженных конструкций с целью экономии Ni применяют Cr—Mn и Cr—Ni—Mn стали типа 10X14Г14Н4Т (ЭИ711), 03X13АГ19 (ЧС36), 07X21Г7АН5 (ЭП222).

4. К четвертой группе относятся сплавы, используемые для работы при температуре ниже 77 К. К этой группе принадлежат материалы, используемые в космической технике, производстве и потреблении водорода, экспериментальной физике. Для работы при таких температурах пригодны лишь высоколегированные коррозионностойкие стали типа 10X11Н23ТЗМР (ЭП33), 03X20Н16АГ6, некоторые бронзы, никелевые, алюминиевые сплавы, легированные Mg, и сплавы титана.

С понижением температуры прочностные характеристики стали растут, а вязкость и пластичность уменьшаются. Механические свойства и работоспособность сталей, применяемых для хладостойких конструкций, а также в холодильном и криогенном машиностроении, зависят от многих факторов. К ним, прежде всего, относится тип кристаллической решетки,

размер зерна и состояние его границ, содержание легирующих элементов и примесей, форма и размеры неметаллических включений. Насыщение металла водородом увеличивает хрупкость стали. Сварка способствует росту зерна и дополнительному наводороживанию, что увеличивает хладноломкость сварных соединений. Кроме того, нагрев при сварке может способствовать фазовым превращениям и выделением примесей по границам зерен, что также повышает хрупкость стали.

На практике при низких температурах могут наблюдаться хрупкие разрушения при напряжениях ниже предела текучести. Это происходит потому, что в металле всегда имеются трещины или трещиноподобные дефекты. Они являются концентраторами напряжений и инициируют разрушения. Для получения хладостойких сталей необходимо снижать концентрацию углерода. При этом одновременно улучшается свариваемость стали. Присутствие некоторого количества перлита в структуре необходимо для обеспечения достаточного уровня прочности стали.

Легирующие элементы оказывают влияние на свойства феррита, положение критических точек в стали, кинетику  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -превращения и размер зерна.

Одновременное повышение твердости, прочности и ударной вязкости обеспечивает никель во всем диапазоне концентраций и марганец в количестве до 2,0 %. Хром мало влияет на твердость феррита, но при содержании до 1,5 % увеличивает его вязкость. Увеличение содержания

кремния более 0,8 % приводит к резкому снижению ударной вязкости. Кремний и марганец во всем исследованном диапазоне концентраций значительно повышают твердость феррита. Введение в сталь марганца до 2 % и кремния до 0,8 % приводит к заметному упрочнению ферритной матрицы, почти не ухудшая ее пластичности и вязкости. Большое влияние на характер разрушения оказывает размер зерна стали. При измельчении зерна растет предел текучести и одновременно снижается температура перехода в хрупкое состояние. Увеличение средних размеров зерен малоperlитной низколегированной стали от 15 до 50 мкм за счет изменения режима аустенитизации и скорости охлаждения приводит к повышению критической температуры на 60 °С и снижению ударной вязкости на 40–50 Дж/см<sup>2</sup>. Для одновременного повышения прочности и хладостойкости стали широко применяют микролегирование сильными карбонитридообразующими элементами. С этой целью используют металлы IV и V групп: ванадий, ниобий, титан и цирконий.

## **2. СПЛАВЫ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ**

Технический прогресс связан с непрерывным ростом потребления электроэнергии. Ограниченность запасов органического топлива, преодоление энергетического кризиса и приемлемая стоимость производства электроэнергии обусловили необходимость использования атомной энергии и широкомасштабного строительства атомных электростанций (АЭС) во всех развитых странах мира [5].

Для выработки электроэнергии в настоящее время в большинстве стран применяют легководные реакторы (LWR). Реакторы этого типа имеют две модификации: реакторы с водой под давлением (PWR) и кипящие реакторы (BWR), из которых имеют большее распространение реакторы с водой под давлением. Некоторые материалы, используемые в реакторах, приведены в табл. 1.

Топливо состоит из слабообогащенного диоксида урана ( $\text{UO}_2$ ), изготовленного в виде цилиндрических таблеток размером  $8 \times 12$  мм. Таблетки спекаются при высокой температуре, обрабатываются до нужного размера и укладываются в металлические, иногда стальные, трубки, которые заполняются гелием и герметически запаиваются. Получаются длинные топливные стержни с диаметром около 10 мм. Затем стержни собираются в сборки. Обычная 1000 МВт станция содержит около 200 топливных сборок и от 40 000 до 50 000 топливных стержней.

**Таблица 1. Компоненты ядерного реактора и материалы**

Компонент	Применение	Материал
Топливо	Для осуществления реакции выделения и выработки энергии	$^{233}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$
Теплоноситель	Для отвода тепла из активной	Обычная вода, тяжелая

	зоны реактора	вода, органические жидкости, CO <sub>2</sub> , воздух, He, Na, Bi, эвтектика натрий — калий
Замедлитель	Для замедления быстрых нейтронов деления	Обычная вода, тяжелая вода, графит, Be, оксид бериллия
Отражатель	Для уменьшения утечки нейтронов, для защиты персонала от ионизирующего излучения	То же, что и в замедлителе
Управляющие стержни	Для контроля критичности и мощности	Cd, B, Hf, Gd, Ag, In
Конструкционные материалы	Для оболочки топлива, для сооружения активной зоны	Коррозионностойкая Cr—Ni сталь, сплавы на основе Al и Zr

Стоимость оборудования станции, осуществляющего выработку и передачу энергии, — корпус реактора, теплообменники, насосы, емкости, трубопроводы, составляет около 90 % от стоимости станции. Оборудование должно быть изготовлено из гарантированно надежных материалов.

Ядерная энергетика предъявляет повышенные требования к используемым конструкционным материалам, технологии их производства и контролю работоспособности. Конструкционные материалы под действием облучения испытывают структурные превращения, оказывающие

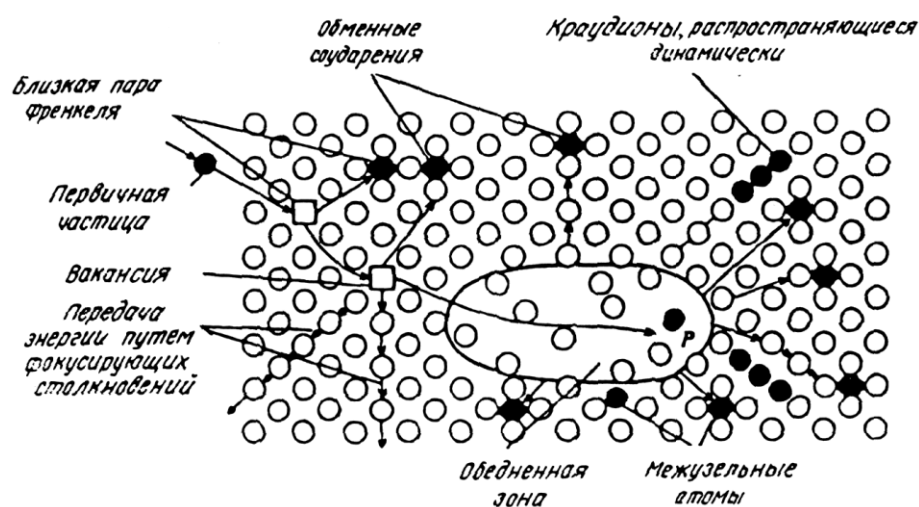


отрицательное влияние в первую очередь на механические свойства и коррозионную стойкость. Из всех видов облучения (нейтронами,  $\alpha$ - и  $\beta$ -частицами,  $\gamma$ -излучения) наиболее сильное влияние оказывает нейтронное облучение.

Радиационностойкими материалами называют материалы, сохраняющие стабильность структуры и свойств в условиях нейтронного облучения.

Радиационную среду принято характеризовать нейтронным спектром и нейтронным потоком. Спектр определяется дискретными уровнями энергии нейтронов. В зависимости от энергии нейтронов, используемых для осуществления цепной ядерной реакции, различают реакторы на тепловых (медленных) и быстрых нейтронах. Нейтронный поток характеризует интенсивность радиационной среды и выражается числом нейтронов с энергией  $E > 0,1$  МэВ, пересекающих площадь  $1 \text{ см}^2$  за  $1 \text{ с}$  (нейтрон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ). Нейтронный поток, суммированный по времени (нейтрон/ $\text{см}^2$ ), или флюэнс нейтронов, характеризует суммарную дозу облучения и является мерой накопления радиационного воздействия. Более точной характеристикой дозы облучения является суммарное количество смещений в расчете на один атом (смещ/ат). На рис. 1 представлена модель радиационных повреждений, возникающих при соударении высокоэнергетических нейтронов с атомами кристаллической решетки. Соударения вызывают смещения атомов или каскад смещений в решетке в зависимости от количества энергии, передаваемой нейтроном атому металла. Подвергшийся удару нейтроном

первый атом, подобно бильярдному шару, ударяя по другим атомам, вызывает в решетке дополнительные смещения. В результате развития каскада образуются объемы с высокой концентрацией вакансий, по периферии окруженные зонами с повышенной плотностью межузельных атомов. Один нейтрон способен создать в алюминии более 6000 вакансий, в бериллии с большей энергией межатомной связи — более 450 вакансий.



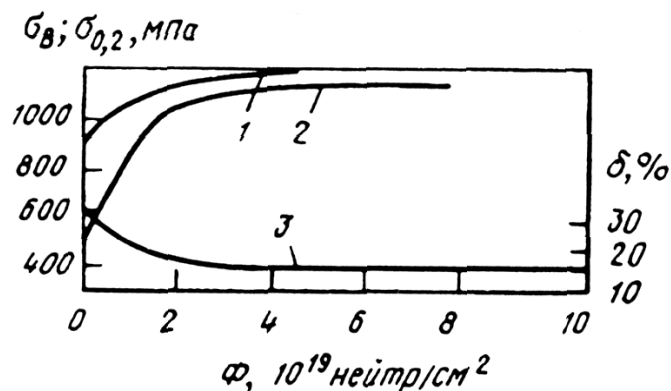
**Рис.1. Каскад радиационных повреждений, возникающий при соударении энергичных частиц с атомами кристаллической решетки**

Рост температуры способствует радиационному отжигу, сопровождающемуся аннигиляцией вакансий и межузельных атомов. Высокие температуры и нейтронное облучение могут вызвать в материале ядерные реакции с образованием гелия, что в свою очередь приводит к появлению газовых пузырей по границам зерен.

Структурные изменения приводят к изменению механических свойств. В результате при температуре низкотемпературного облучения, т.е. ниже

температуры рекристаллизации, металл упрочняется, но теряет вязкость и пластичность. Влияние суммарного нейтронного потока  $\Phi$  на временное сопротивление, предел текучести и пластичность при 20 °С аустенитной хромоникелевой стали приведено на рис. 2. Сталь приобретает максимальное упрочнение при  $\Phi = 3 \cdot 10^{19}$  нейтрон/см<sup>2</sup>, причем  $\sigma_{0,2}$  растет интенсивнее  $\sigma_b$ , что приводит к снижению способности к деформационному упрочнению. Дальнейшее увеличение потока практически не влияет на свойства стали. Кроме флюенса на свойства оказывает влияние температура, при которой проходит низкотемпературное облучение. Наиболее резко охрупчивание аустенитных сталей проявляется после облучения в температурном интервале 250–350 °С.

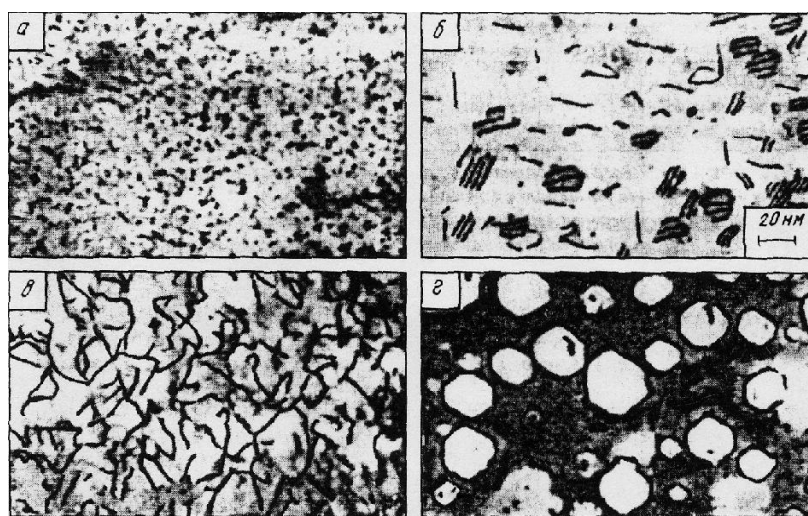
Действие низкотемпературного облучения на свойства материалов напоминает наклеп - холодную пластическую деформацию. Однако, несмотря на такую аналогию, механизмы воздействия радиационного повреждения и наклепа на структуру материала принципиально различны, так как радиационное повреждение связано преимущественно с образованием точечных дефектов, тогда как деформационное упрочнение связано в основном с появлением линейных дефектов.



*Рис. 2. Изменение механических свойств при 20 °С аустенитной стали 12Х18Н10Т после низкотемпературного облучения нейтронами: 1 —  $\sigma_B$ ; 2 —  $\sigma_{0,2}$ ; 3 —  $\delta$*

В условиях облучения выше температуры рекристаллизации (высокотемпературное облучение) роль точечных радиационных дефектов снижается. Вакансии и межузельные атомы частично аннигилируют друг с другом, частично взаимодействуют с примесями, дислокациями, границами раздела. Оставшиеся межузельные атомы и вакансии объединяются в кластеры, которые в свою очередь могут превращаться соответственно в дислокационные петли межузельного или вакансионного типов (рис. 3). Высокотемпературное облучение активизирует диффузионные процессы и способствует распаду пересыщенных твердых растворов (старению). Этим объясняется высокотемпературная хрупкость аустенитных хромоникелевых сталей. Активизацией диффузионных процессов также объясняется снижение длительной прочности при облучении. Падение жаропрочности растет с увеличением температуры и интенсивности нейтронного потока.

При высокотемпературном облучении большими нейтронными потоками в аустенитных сталях и сплавах на основе Ni, Ti, Mo, Zr, Вe зарождаются и растут вакансионные поры, а более подвижные межузельные атомы уходят на дальние стоки (краевые дислокации, границы зерен и др.), что приводит к заметному увеличению объема металла — радиационному распуханию.

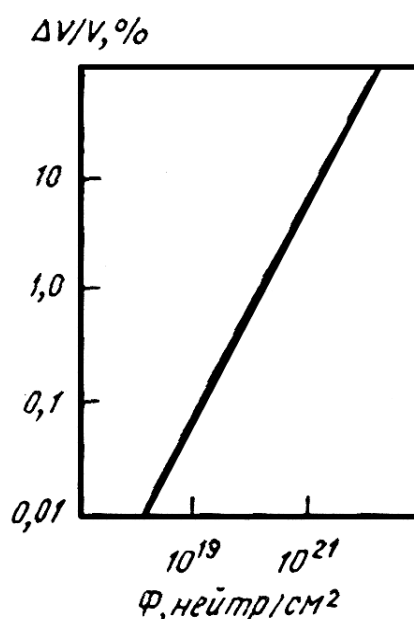


*Рис. 3. Эволюция дефектной структуры аустенитной стали при облучении ионами хрома ( $E = 1 \text{ МэВ}$ )*

Объем аустенитных сталей, облученных при рабочей температуре 450 °С, линейно растет с увеличением нейтронного потока (рис. 4). Объем может увеличиться на 20 % и более. Распухание усиливается в результате скопления в микропорах газов, образовавшихся при облучении. Легирование хромоникелевых сталей добавками Ti, Mo, Nb снижает их распухание.

Высокохромистые ферритные и перлитные стали с меньшей растворимостью водорода характеризуются меньшей склонностью к распуханию.

Кроме изменения механических свойств (упрочнению и снижению пластичности) и вакансионного распухания, радиационное повреждение сталей приводит к появлению новых эффектов: радиационной ползучести, высоко- и низкотемпературному радиационному охрупчиванию (ВТРО и НТРО).



**Рис. 4. Влияние облучения при 450 °С на относительное увеличение объема аустенитной стали 12Х18Н10Т**

Изменение свойств сталей при низких температурах при облучении называют низкотемпературным радиационным охрупчиванием (НТРО). К НТРО склонны ферритные и ферритно-мартенситные стали и в меньшей степени аустенитные коррозионностойкие стали, что связано с особенностями дислокационной структуры и фазовых превращений в феррите.

В области, где температура составляет более 0,55 температуры плавления сталей, наблюдается высокотемпературное радиационное охрупчивание (ВТРО). ВТРО проявляется в необратимом уменьшении относительного удлинения (до 3–5 %) и преобладании межзеренного разрушения.

При облучении резко снижается коррозионная стойкость металлов и сплавов. Конструкционные реакторные материалы, подвергающиеся облучению, работают в контакте с водой и паром. Образующийся кислород окисляет металл, а водород его наводороживает и тем самым дополнительно охрупчивает. Аустенитные хромоникелевые стали во влажном паре подвержены межкристаллической коррозии и коррозионному растрескиванию.

Радиационная ползучесть сталей проявляется при температуре 300–500 °С, когда роль термической ползучести еще пренебрежимо мала. Один из возможных механизмов радиационной ползучести — механизм переползания, дислокаций. Установившаяся скорость радиационной ползучести пропорциональна приложенному напряжению и повреждающей дозе.

Длительная прочность радиационностойких аустенитных и ферритной сталей различается. Аустенитные стали имеют достаточно высокую длительную прочность при 670–700 °С за счет легирования Мо, введения Nb, микродобавок В (0,003–0,008 %). Длительная прочность хромистой

жаропрочной стали ниже, чем аустенитных, что связано с более высокой диффузионной подвижностью атомов в ОЦК - решетке. Легирование Mo, Nb, V и W увеличивает прочность лишь при 600–650 °C.

Таким образом, сталь – основной металлический материал, широко применяемый для изготовления деталей ядерных реакторов, машин, летательных и космических аппаратов, приборов, различных инструментов и строительных конструкций. Широкое использование сталей обусловлено комплексом механических, физико-химических и технологических свойств. Методы широкого производства стали были открыты в середине XIX в. В это же время были уже проведены и первые металлографические исследования железа и его сплавов.

### **3. НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

Ядерная энергетика является главным источником электрической и



тепловой энергии и обеспечивает энергетическую независимость Украины. После ввода в эксплуатацию двух блоков по 1000МВт на Хмельницкой АЭС и Ровненской АЭС Украина вошла в тройку ведущих европейских стран по производству электроэнергии на АЭС. Ядерная энергетика включает добычу и обогащение ядерного топлива, производство конструкционных материалов и тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) для активной зоны ядерных реакторов, выгорание топлива в активной зоне ядерных реакторов и производство электроэнергии, переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), регенерацию, удаление и захоронение радиоактивных отходов (РАО). Эта многоотраслевая цепочка составляет замкнутый ядерный топливный цикл (ЯТЦ). Реально в Украине создание замкнутого ЯТЦ является дискуссионным, хотя многие элементы цикла существуют и поэтому необходимо проведение интенсивных фундаментальных и прикладных исследований в этой области [1, 2].

В ядерной энергетике и ядерной промышленности очень важна проблема модернизации топливных и конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов. К топливным материалам относится широкий круг урановых и трансурановых элементов и их соединений. К конструкционным материалам ядерных реакторов принадлежат аустенитные, ферритные, ферритно-мартенситные и другие сорта сталей и сплавов, графит и углеродные материалы, циркониевые сплавы, различные керамические материалы. Кроме того, важным является решение проблемы окончательного

и надежного захоронения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и радиоактивных отходов (РАО), а также разработка новых квазистационарных методов переработки и минимизации жесткости нейтронного спектра ОЯТ. В связи с этим одной из задач является развитие фундаментальных и прикладных исследований в области радиационного материаловедения и радиационных технологий. При проведении таких исследований важной задачей является создание новых топливных и конструкционных материалов и новых методов анализа и контроля материалов.

Интерес к наноструктурным материалам (наноматериалам) и нанотехнологиям обусловлен рядом важных причин:

- Нанотехнологии позволяют получить принципиально новые квантовые устройства и материалы с характеристиками, существенно превосходящими достигнутый уровень;
- Нанотехнология объединяет знания и технику в области физики, химии, материаловедения, математики, биологии, медицины, компьютерной техники;
- Нанотехнологии способствовали созданию новых направлений, как в этих областях знаний, так и развитию новых (квантовый компьютер, спинэлектроника и т.п.).

Термин «нанотехнология» означает совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами от 1 до

100 нм, хотя бы в одном измерении [6]. Свойства материалов начинают изменяться при уменьшении геометрических размеров материалов до 1–100 нм, причем многим наноматериалам (в нанометрическом масштабе) присущи принципиально новые качества, существенно отличающиеся от свойств материалов макроскопического, мезоскопического и микроскопического масштаба. К наноструктурам относят объекты, которые хотя бы в одном измерении имеют размеры 1–100 нм. Примером трехмерных наноструктур, т.е. размеры, которых меньше 100 нм в трех измерениях являются кластеры с числом атомов от 10 до  $10^4$ , фуллерены  $C_{60}$ – $C_{100}$ . Физические и химические свойства кластера зависят от числа атомов в нём. Когда свойства кластера перестают зависеть от числа атомов, можно считать, что в малом объёме получен макроскопический материал. Примером двумерной наноструктуры служит графен, представляющий собой единичный слой графита, размеры которого меньше 100 нм только в одном направлении. В результате химической реакции единичного атомного слоя графита – графена – с водородом образуется совершенно новое вещество — графан, которое при очень низких температурах ведет себя как изолятор. Наблюдения с помощью просвечивающего электронного микроскопа показывают, что графан тоже обладает двумерной гексагональной кристаллической структурой, но с меньшим параметром решетки, чем у графена [7]. Одномерными наноструктурами с размерами меньше 100 нм в двух измерениях являются углеродные нанотрубки (УНТ). К наноматериалам также относят

макроскопические материалы, составляющими которых являются нанообъекты, наноразмерные элементы. Наноматериалы из-за составляющих их наноструктур также проявляют свойства, с принципиально отличными свойствами от свойств традиционных материалов. До определения наноструктур и наноматериалов и выделения их в особый класс уже существовали и применялись разнообразные материалы с ультрадисперсными частицами и наночастицами. Ультрадисперсные порошки металлов, сплавов, оксидов и полупроводников, а также эти вещества в объёмном состоянии, с зёрнами микронного размера, получили широкое применение. Таким образом, классификация материалов по размерному признаку при переходе от дисперсных и ультрадисперсных частиц, составляющих структуру материала, к наночастицам, вполне закономерна.

В наноструктурных материалах проявляются существенные отличия практически всех физических свойств по сравнению с макроскопическими или микроскопическими объектами. Основные проявления размерных эффектов заключаются в следующем:

- общая причина отличия свойств наносистем от свойств макроскопических систем - это сопоставимость их размеров с длиной волн коллективных возбуждений;
- уменьшение с размерами наноструктур времени протекания разнообразных процессов:

- большую роль в свойствах наноструктур играет туннельный эффект;
- кластер плавится при существенно более низкой температуре, чем массивное твёрдое тело, и точка плавления не совпадает с точкой замерзания;
- кластеры могут иметь отрицательную теплоёмкость: при сообщении некоторого количества теплоты их температура падает за счёт перестройки структуры;
- доля поверхностных атомов увеличивается по мере уменьшения размеров частицы. Для наночастиц практически все атомы «поверхностные», поэтому их химическая активность очень велика
- с уменьшением размера зерна возрастает роль поверхностей раздела
- свойства поверхности в нанометрическом диапазоне отличаются от микроструктурной поверхности
- размер кристаллитов сопоставим с длиной свободного пробега носителей при анализе кинетических явлений

Для металлов влияние размера зерен нанометаллов и наносплавов на электронные свойства может проявляться лишь для очень малых кристаллитов или в очень тонких пленках, в отличие от полуметаллов, полупроводников, диэлектриков.

В своем большинстве наноматериалы существенно неравновесные за счет:

- избыточной свободной поверхностной энергии, обусловленной значительным числом поверхностей раздела;

- формированием в материалах неравновесных фаз, образованием пересыщенных твердых растворов, сегрегаций атомов на границах раздела, пор и межзеренных неоднородностей;
- неравновесной концентрацией дефектов кристаллического строения;
- остаточными напряжениями, обусловленными технологией и условиями получения материала.

Анализ эволюции структурно-фазового состояния металлических материалов, в частности изменения диаграмм состояния за счет размерных эффектов вызывает значительные трудности из-за недостатка ряда значений термодинамических параметров. Например, известно, что температура эвтектики в ряде систем снижается при размере зерен менее десятков нанометров, хотя надо учитывать, что расчеты носят оценочный характер в простейшем приближении регулярных растворов. Фазовые превращения в наночастицах оксидов в зависимости от размера могут отличаться за счет вклада упругой энергии, так в наночастицах  $ZrO_2$  зафиксировано одновременное формирование моноклинной (область существования  $T < 1440$  К) и тетрагональной ( $T = 1440 - 2640$  К) модификации. Изменение динамики колебаний атомов проявляется в изменении температуры плавления решеточной компоненты теплопроводности и связано с увеличением амплитуды колебаний атомов в нанокристаллах и появлением в фононном спектре дополнительных как низкочастотных (смягчение спектра), так и высокочастотных мод. Обнаруженное повышение теплоемкости для

наноматериалов характеризуется значительным различием в значениях теплоемкости для металлов (Pd, Cu, Ru), получение которых связано с деформационными искажениями. Уменьшение размеров кристаллитов приводит к уменьшению характеристической температуры и увеличению фактора Дебая-Валлера. Изменение фононного спектра наноматериалов проявляется и в уменьшении температуры плавления, что установлено многокомпонентных низкотемпературных систем. В однородных однокомпонентных наноматериалах при температурах близких к температуре плавления происходит интенсивная кристаллизация и наноструктура исчезает.

Изучение механических свойств наноматериалов (твердости, прочности, пластичности, параметров упругости) исключительно важно для решения проблем разработки конструкционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Твердость, прочность, пластичность (относительное удлинение) являются структурно чувствительными параметрами, зависящими от размера зерен, размера частиц порошка при горячем прессовании и т.д. Твердость закономерно увеличивается при уменьшении размера зерна, прочность и особенно пластичность значительно снижаются за счет наличия в структуре нарушений оплошности и пор, которые приводят к зарождению трещин. Рост твердости металлических наноматериалов может достигать 600%, хрупкие материалы повышают твердость до 300%. Начальная стадия деформации наноматериалов

обусловлена проскальзыванием по границам зерен и генерацией дислокаций в объеме зерна, что проявляется в аномалиях соотношения Холла-Петча. Расчет для системы из двух десятков зерен нанокристаллов меди по методу молекулярной динамики показал, что деформация приводит к уширению межзеренных границ. Анализ влияния тройных стыков границ показал, что зарождение дислокаций может протекать в этих областях за счет уменьшения узлов совпадения в результате поворотов и отсутствия заметной диффузионной подвижности. Заметим, что значение модуля упругости наноматериалов с малой долей поверхности практически не отличается от модуля крупномасштабных материалов. Так как разрушение наноматериалов носит интеркристаллитный характер, практически не оправдались ожидания повышения пластичности охрупчиваемых материалов при создании наноструктур. Длина трещин в монокристаллах и наноструктурах мало отличается, поэтому вязкость разрушения после достижения максимального значения может уменьшаться при уменьшении размера зерна. Таким образом, нанокристаллические материалы являются примером зависимости физико-химических свойств от размера структуры в наномасштабе. В последние десятилетия выяснилось, что когда средний размер зерна в поликристаллическом материале становится меньше 100 нм, свойства ультрадисперсных и нанокристаллических материалов, существенно изменяются. Особенно большие изменения возникают для материалов с размером зёрен менее 10 нм. Нанокристаллические материалы



демонстрируют одновременно высокую прочность и пластичность. Даже нанокристаллическая керамика пластична при низких температурах. По имеющейся классификации дисперсные и ультрадисперсные материалы можно разделить на макроскопические (крупнозернистые), микроскопические (субмикрокристаллические) и нанокристаллические.

Строение и свойства макроскопического материала определяется иерархией его структуры и разными уровнями организации при переходе от атомного масштаба к наноскопическому масштабу, далее – микроскопическому и мезоскопическому, и затем макроскопическому масштабу. Задачей такого нового подхода является многомасштабное (multyscale) описание материала снизу – вверх («bottom - up»). На смену старой технологии получения различных материалов и устройств, которую называют технологией «сверху вниз» («top - down strategy»), пришла технология «снизу вверх» («bottom - up strategy»). В технологии «сверху вниз» из макроскопических материалов различными методами получают другие макроскопические или микроскопические материалы и устройства, применяя дробление, растворение, обработку поверхности электронным или лазерным излучением и т.п. В новой технологии «снизу вверх» любой материал или устройство, уже существующее в природе или создаваемое впервые, принципиально можно создать, начиная с отдельных атомов.

Нанотехнологии в последнее время стали применяться практически во всех сферах новейших технологий и по сути дела превратились в

междисциплинарную область науки и техники. В атомной отрасли нанотехнологии применялись еще до того, когда стали использовать приставку «нано», так как созданные топливные и конструкционные материалы во многом были основаны на качественном изменении свойств материалов при переходе в нанометрический диапазон размеров [3-5].

Области применения нанотехнологий в атомной энергетике весьма многообразны и охватывают практически весь круг проблем ядерного топливного цикла и создаваемого термоядерного цикла:

- Создание нового ядерного топлива с нанодобавками, топливных композиций для тепловыделяющих сборок активной зоны АЭС. Высокоплотное ядерное топливо с нанодобавками. Создание нового класса топливных материалов, уран-плутониевого оксидного топлива (МОКС-топливо).

- Создание нанодисперсных материалов конструкционного и функционального назначения. Циркониевые сплавы для твэлов. Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) ферритно-мартенситные стали или нанодисперсные ДУО-стали. Исследование стабильности систем, имеющих наномасштабные особенности, особая стабильность нанокластеров в ДУО-сталях.

- Исследование и разработка материалов для быстрых реакторов и будущих реакторов 4-ого поколения. Исследование радиационно-индуцированной микроструктуры. Микроструктурные предсказания

возможности продления срока эксплуатации реакторов: корпуса (охрупчивание), внутрикорпусные стали (распухание).

- Разработка и производство быстрозакаленных сплавов-припоев для высокотемпературной безфлюсовой (вакуумной) пайки сплавов циркония, коррозионно-стойких сталей, переходников сталь-цирконий и сталь-титан и других разнородных материалов, обеспечивающих заданный уровень радиационной и коррозионной стойкости паяных соединений.

- Наномембраны и нанофильтры для технологий обращения с ОЯТ и РАО, керамические материалы для дожигания радиолитического водорода.

- Разработка метрологического обеспечения использования конструкционных и функциональных материалов для ядерных установок.

- Мультимасштабное моделирование наноструктур, материалов и процессов.

- Нанодатчики и наносенсоры для ФЗ и АСУ ТП АЭС. Новые возможности для повышения в десятки раз тактико-технических характеристик систем безопасности и охраны АЭС

- Исследование и разработка материалов будущих термоядерных реакторов. Наноструктурированные материалы blankets и первой стенки ТЯР.

- Наноструктурные сверхпроводники (низко- и высокотемпературные сверхпроводники) для магнитов ИТЭР.

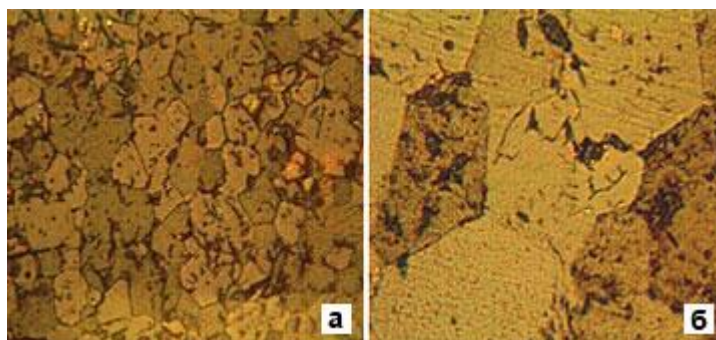
При реализации указанных проблем разрабатываются опытно-промышленные технологии получения функциональных веществ и изделий с использованием нанотехнологий и наноматериалов для ядерной, термоядерной, водородной и обычной энергетики, медицинских препаратов. Рассмотрим некоторые результаты исследования и разработок наноструктурных материалов в ядерной энергетике

**Ядерное топливо с нанометрическими добавками.** Энергетическая стратегия предусматривает постепенный ввод новых ядерных энерготехнологий на быстрых нейтронах с замыканием ядерного топливного цикла с МОКС - топливом. Дальнейшее развитие атомной энергетики требует включения в структуру мощностей АЭС быстрых реакторов. Из всех типов быстрых реакторов промышленно освоенными на сегодня являются реакторы с натриевым теплоносителем (БН). Примером таких реакторов является реактор БН-600 на Белоярской АЭС, работающий с 1980 года. Предусматривается строительство и пуск в эксплуатацию в 2012 г. 4-го энергоблока Белоярской АЭС с реактором БН-800, создание производства МОКС- топлива и реализация замкнутого топливного цикла на базе этого реактора.

Одним из условий повышения эффективности работы АЭС является увеличение глубины выгорания ядерного топлива. Для обеспечения глубоких выгораний топлива необходимо создание крупнокристаллических структур ядерного топлива с контролируемой пористостью. Крупнокристаллические

структуры ядерного топлива удерживают газообразные и летучие продукты деления, препятствуют транспорту осколков деления по границам зерен к оболочке тепловыделяющего элемента, в результате чего существенно снижается повреждаемость оболочки тепловыделяющего элемента. Для достижения крупнокристаллического состояния при прессовании топливной керамики ( $\text{UO}_2$ ,  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ ,  $(\text{U}, \text{Pu})\text{N}$ ) в нее добавляют ультрадисперсный порошок  $\text{UO}_2$  с размерами нанокристаллитов  $\sim 40$  нм. В результате температура спекания топливной керамики снижается на  $\sim 200$  градусов, повышается плотность керамики и увеличивается размер зерна до  $35\div 40$  мкм без ухудшения других характеристик. Активация процесса спекания за счет нанодобавок может явиться одним из направлений создания технологий новых видов уран-плутониевых оксидов и нитридов для ядерного топлива быстрой энергетики (рис. 5). Такими направлениями являются модифицирование ядерного топлива, создание сложного карбонитрида  $\text{UZrCN}$ , легированного наноалмазом, доработка и модернизация проекта пилотного завода по изготовлению МОКС-топлива для БН-800; разработка модели формирования твердых структур на границе расплава реакторных материалов; исследование взаимодействия прототипов расплавленных материалов активной зоны с корпусом реактора, механизм взрыва жидкометаллических капель, крупномасштабное моделирование материалов активной зоны (АЗ). Парадокс использования ультрадисперсных добавок при

изготовлении топливной керамики состоит в использовании нанодобавок для получения структуры, близкой к монокристаллической.



*Рис. 5. Стандартная микроструктура (а) и микроструктура ядерного топлива, полученная с использованием нанодобавок (б)*

**Дисперсно-упрочненные оксидами (ДУО) ферритно-мартенситные стали. Нанодисперсные ДУО-стали.** Увеличение эффективности работы и срока службы перспективных реакторов на быстрых нейтронах требует, прежде всего, повышения степени выгорания топлива до 18-20% без снижения параметров теплоносителя. Решение этих проблем неразрывно связано с разработкой радиационно-стойких конструкционных материалов, способных работать в активной зоне реакторов на быстрых нейтронах ( $E > 0,1$  МэВ) при флюенсах до  $2 \cdot 10^{16}$  нейтр./( $\text{см}^2\text{с}$ ) до повреждающих доз 160...180 сна при температурах 370...710 С. Основными факторами, определяющими радиационную стойкость конструкционных материалов реакторов на быстрых нейтронах, являются: радиационное распухание, радиационная ползучесть, высоко- и низкотемпературное радиационное охрупчивание, а также радиационная стабильность структуры и свойств материала в поле нейтронного облучения. Подобные проблемы существуют

при создании радиационно-стойких конструкционных материалов для первой стенки и blankets международного термоядерного реактора - ИТЭР. При решении этой проблемы возникает необходимость создания нового класса радиационно-стойких металлических материалов, упрочненных наночастицами оксидов металлов. Эти материалы должны удовлетворять таким требованиям [14-19]:

- обладать высокой радиационной стойкостью к нейтронному облучению;
- обеспечить радиационную стойкость материала оболочки при повышенных характеристиках жаропрочности;
- иметь высокие механические свойства: - высокий предел прочности  $>300$  МПа при 970 К, предел длительной прочности  $>120$  МПа за  $10^4$  ч при 970 К, относительное удлинение  $>1\%$ ;
- иметь низкую ползучесть при температурах до 970 К и стабильность размеров;
- обладать высоким сопротивлением коррозии по отношению к теплоносителям при повышенных температурах и химическую совместимость с топливом;

Один из путей решения данной проблемы - это создание и использование нового класса ферритно-мартенситных радиационно-стойких сталей, упрочненных частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-стали), обладающими при этом высокими прочностными и механическими

свойствами. Этот путь лежит в более общем направлении создания конструкционных материалов, упрочненных высодисперсными неметаллическими частицами (наночастицами) и предназначенными для элементов активных зон перспективных ядерных реакторов. Данное направление интенсивно развивается в странах, имеющих развитую инфраструктуру ядерной энергетики (Россия, США, Япония, Китай, Франция, Украина) [20-32].

Основные результаты более ранних исследований дисперсно-упрочненной ферритной стали и разработанных порошковых ферритных сталей (на основе базовой стали X13 для всего класса ферритных нержавеющих сталей) после упрочнения высокодисперсными оксидами приводят к следующему выводу. При всех условиях облучения (в ускорителе тяжелых ионов, в реакторах ВВР-М и БН-600) охрупчивания материала не наблюдается. При флюенсе  $2,6 \times 10^{23}$  нейтр./см<sup>2</sup> набухание материала составляет 0,25%, остаточная пластичность 3...4%. Коррозионная стойкость дисперсно-упрочненных сталей в жидком литии, эвтектике литий-свинец, в парах цезия и теллура равна или несколько выше таковой лучших из промышленных сталей реакторного назначения. Сталь обладает достаточно высокой жаропрочностью при 970 К, высокой радиационной и коррозионной стойкостью в жидкометаллических средах и продуктах деления. Несмотря на приведенные факты порошковая технология не обеспечивает достаточной гомогенности изделий.



В последние годы в России разработан ряд ДУО ферритно-мартенситных сталей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах, в том числе и на основе стали ЭП-450 (Fe-13Cr-2Mo-Nb-V-B-O,12C), которая используется в качестве штатного материала тепловыделяющих сборок реактора БН-600. Разработана новая технология получения ДУО-стали, которая включает: получение гомогенных быстрозакаленных порошков со сферической или чешуйчатой формой методом центробежного распыления расплава твердофазного легирования матричного материала нанодисперсными оксидами иттрия в высокоэнергетическом атриторе, компактирование порошков и термомеханическая обработка изделия для создания в матрице стали выделений оксидов иттрия нанометрового масштаба. Для получения быстрозакаленных порошков путем диспергирования расплава методом центробежного распыления выбрана технологическая схема получения ДУО ферритно-мартенситных сталей на основе стали ЭП-450. Центробежным распылением расплава получали порошки двух типов. Порошки со сферической формой частиц при кристаллизации в свободном полете в атмосфере камеры. Структура поверхности материала сферического порошка мелкозернистая однородная (рис. 6а). Порошки с чешуйчатой формой частиц, получаемой при кристаллизации порошка на медном экране (рис. 6б). На поверхности чешуйчатого порошка прослеживается зернистость и вытянутость зерен вдоль направления теплоотвода. В обоих

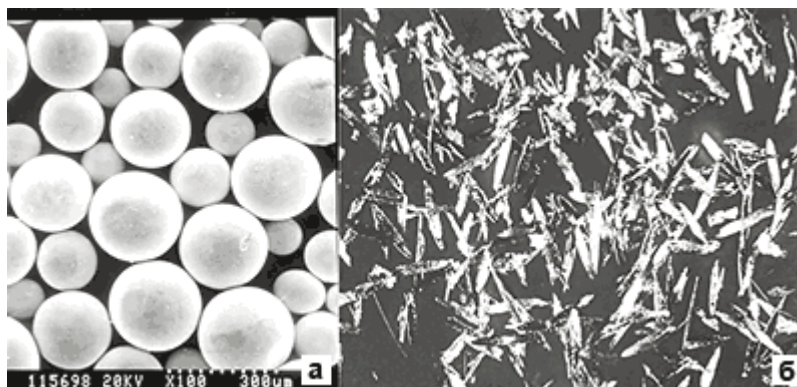
случаях при распылении сталей изменений химического состава не происходит.

Одним из важнейших направлений повышения конкурентной способности действующих и разрабатываемых реакторов на быстрых нейтронах является достижение выгорания  $\sim 18-20\%$  т.а. Одной из главных проблем является обеспечение радиационной стойкости стальной оболочки тепловыделяющего элемента при повышенных характеристиках жаропрочности.

Эта проблема решается при использовании нового класса феррито-мартенситных радиационно-стойких сталей, упрочненных частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-сталь).

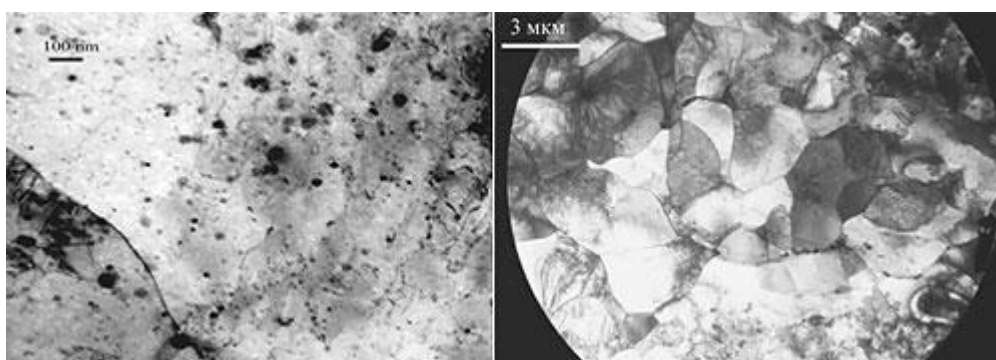
Технология получения ДУО-стали включает следующие этапы.

1. Получение гомогенных быстрозакаленных порошков со сферической и чешуйчатой формой методом центробежного распыления расплава (рис. 5).
2. Твердофазное легирование матричного материала нанодисперсными оксидами иттрия.
3. Компактирование порошков и термомеханическая обработка изделия для создания выделений оксидов иттрия нанометрового масштаба (рис. 6).



*Рис. 6. Порошки феррито-мартенситной стали: сферические, диаметром 40-200 мкм (а) и чешуйчатые, толщина 1-5 мкм (б)*

Электронно-микроскопические исследования компактированного методом горячей экструзии образца стали ЭП450 ДУО показали, что сталь имеет ферритную структуру с вытянутыми областями вдоль направления экструзии, состоящими из крупных (30-50 мкм) и мелких (0,5-2 мкм) зерен. Оксиды иттрия расположены, в основном в теле зерна. Размер оксидов внутри зерен составляют 5-10 нм (рис.6).



*Рис.7. Нано- и макро структура ДУО-стали*

Дореакторные испытания труб и пластин показали многократное, до 8 раз, увеличение параметров жаропрочности по сравнению со штатной сталью.

Используемые оксиды иттрия в исходном состоянии представляли собой агломераты размером в несколько микрометров. Отдельно взятый агломерат состоит из отдельных кристаллитов, размер которых находится в интервале 40...80 нм. Показано, что наноструктурированная сталь сохраняет достаточно высокое статочное удлинение после холодной деформации на 60%. В результате экструзии произошло, с одной стороны, образование полигонизованной структуры с размером зерен  $\sim 3...5$  мкм (рис. 7б), с другой стороны, – измельчение оксидов иттрия.

Сталь ЭП450 ДУО имеет ферритную структуру с вытянутыми областями вдоль направления экструзии, состоящими из крупных (30-50 мкм) и мелких (0,5-2 мкм) зерен. Оксиды иттрия расположены, в основном в теле зерна. Размер оксидов внутри зерен составляют 5-10 нм.

Некоторые результаты высокотемпературных испытаний сталей ЭП-450 и ЭП-450 ДУО представлены в таблице 2.

Термическая ползучесть стали ЭП-450 ДУО при температурах 650-700°C значительно ниже по сравнению с обычной сталью

В опытно-промышленных условиях были изготовлены изделия (трубные заготовки, тонкостенные трубы и пластинчатые образцы), дореакторные испытания которых показали многократное, до 8-10 раз, увеличение

временных характеристик жаропрочности и высокую радиационную стойкость по сравнению со штатной сталью. Начато опробование технологии в заводских условиях.

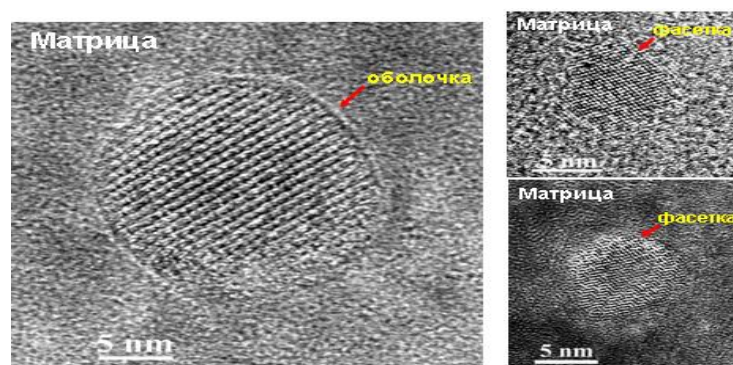
Таблица 2. Результаты испытаний сталей ЭП-450 и ЭП-450 ДУО

Т, °С	$\sigma$ , МПа	Тип материала	Время до разрушения, ч
650	140	Стали по ТУ	392
		ДУО-сталь	нет разрушений образцов, испытания остановлены после 3000 ч
700	120	Сталь по ТУ	2.3
		ДУО-сталь	187

Наилучшие характеристики по сопротивлению ползучести достигаются при образовании максимального количества равномерно распределенных нанокластеров размером 1-2 нм. С учетом полученных результатов в России разработана долговременная (до 2015 г.) программа работ по ДУО-сталям с перспективой изготовления на их основе твэлов для реактора БН-600. В Японии проведены предварительные исследования жаропрочных свойств и радиационной стойкости высокохромистых ДУО-сталей с содержанием 0,37% мас. наноксидных частиц  $Y_2O_3$  с размерами  $\sim 5$  нм. Некоторые результаты исследований показаны на рис. 14. Видно, что предел прочности ДУО-сталей при 700°C более чем в два раза выше стали с обычной

структурой, а предел длительной прочности при 700°C за 10000 часов составляет 120 МПа.

Значительное понижение плотности при увеличении времени выдержки вызывается истощением содержания железа, что является результатом роста вакансий и пор во внешнем  $(\text{FeCr})_3\text{O}_4$  слое (рис. 8). Слой, формирующийся на исходной стали NF616, является более плотным с меньшей пористостью, чем на 9Cr ДУО – стали. Прирост веса при коррозии для ДУО-стали меньше, чем для стали NF616 [36].



*Рис. 8. Структура и состав окисных/матричных границ, зависящих от размера частицы  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  для сталей Super ODS*

На рис. 8 показаны структура и состав окисных/матричных границ, зависящих от размера частицы  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  для сталей Super ODS. Некогерентные частицы укрупняются гораздо быстрее из-за более высокой граничной энергии, приводящей к изменениям силы стоков, которые поглощают точечные дефекты и пузырьки гелия. Слева: крупное выделение ( $> 15$  нм): некогерентная граница связанная со сферической оболочкой. Справа: мелкие выделения ( $< 10$  нм): полукогерентная граница, связанная с фасеткой. Роль нанооксидных частиц в процессах коррозии сталей и основные механизмы

влияния наноксидных частиц на свойства ДУО-сталей проявляются в следующем:

- наноксидные частицы способствуют более однородному формированию и равномерному распределению  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в оксидном слое на сталях, что увеличивает их коррозионную стойкость;

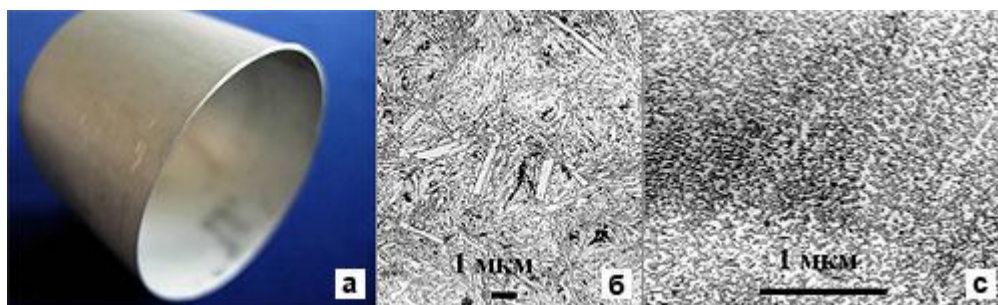
- наноксидные частицы подавляют фазовый распад, что тормозит эффекты охрупчивания в результате старения;

- наноксидные частицы затормаживают движение дислокаций и подавляют каналирование, что приводит к упрочнению ДУО-сталей и высокой жаропрочности за счет присутствия в структуре термически стабильных оксидов размером 3-5 нм.

В результате увеличивается сопротивление коррозии, повышаются высокотемпературная прочность и радиационная стойкость сталей.

Примером успешной разработки также являются бористые нержавеющие стали. Для получения равномерного распределения боридов в стали использован метод сверхбыстрого охлаждения [14] частиц расплава с получением рентгеноаморфной структуры. При последующих переделах образуются выделения боридов нанометрового уровня. Переход к наноструктурным боросодежащим выделениям (от 5 до 100 нм) позволяет увеличить содержание бора в 3-4 раза при сохранении пластичности и свариваемости нержавеющих сталей. Изготовлены тонкостенные трубы из бористых нержавеющих сталей с толщиной стенки несколько десятых долей

миллиметра (рис.9). Нержавеющие бористые стали перспективны для использования в системах управления ядерных реакторов, создания ядерно-безопасного оборудования для обращения с отработавшим ядерным топливом и его переработке.



*Рис.9. Нержавеющие бористые нанокompозиты: а – особо тонкостенные изделия из бористой стали; б – обычная сталь; с – нанокompозитная сталь*

Новым направлением в нанотехнологии конструкционных материалов ядерной энергетики является не так давно разработанная технология высокотемпературной пайки быстрозакаленными припоями (БЗП), которая позволяет использовать в производстве конструктивных элементов активной зоны ядерных реакторов дисперсно-упрочненные сплавы и разнородные композиции материалов.

Энергетическая стратегия предусматривает постепенный ввод новой ядерной энерготехнологии на быстрых нейтронах с замыканием ядерного топливного цикла с МОКС – топливом. Дальнейшее развитие атомной энергетики потребует включения в структуру мощностей АЭС быстрых реакторов.

Предусматривается строительство и пуск в эксплуатацию 4-го энергоблока Белоярской АЭС с реактором БН-800, создание производства



МОКС-топлива и реализацию замкнутого топливного цикла на базе этого реактора. На сегодняшний день, использование аустенитной стали ЧС68 (06X16H15M2Г2ТФР) для оболочек твэлов и ферритно-мартенситной стали ЭП450 (1X13M2БФР) в качестве чехлов обеспечили работоспособность ТВС в реакторе БН-600 до повреждающей дозы 83 с.н.а. и выгорания топлива 11% т.а. Однако достигнутое выгорание топлива не обеспечивает эффективных технико-экономических показателей топливного цикла БН. На данный момент ограничение максимального выгорания топлива связано с относительно низкой радиационной стойкостью аустенитных сталей и низкой жаропрочностью ферритно-мартенситных сталей.

Жаропрочность высокопрочных стареющих сталей определяется устойчивостью упрочненной частицами стальной матрицы при повышенных температурах и нагрузках. Обычно применяемые для целей упрочнения частицы интерметаллидных фаз или дисперсные карбиды при температурах более 700 °С начинают коагулировать и растворяться. В настоящее время для реакторов типа БН в качестве перспективных конструкционных материалов для поэтапного повышения выгорания рассматриваются стали практически всех классов: аустенитные, ферритные и ферритно-мартенситные.

Впечатляющие характеристики ДУО-сталей как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости (рис.20), позволяют планировать использование подобных сталей в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора [16].

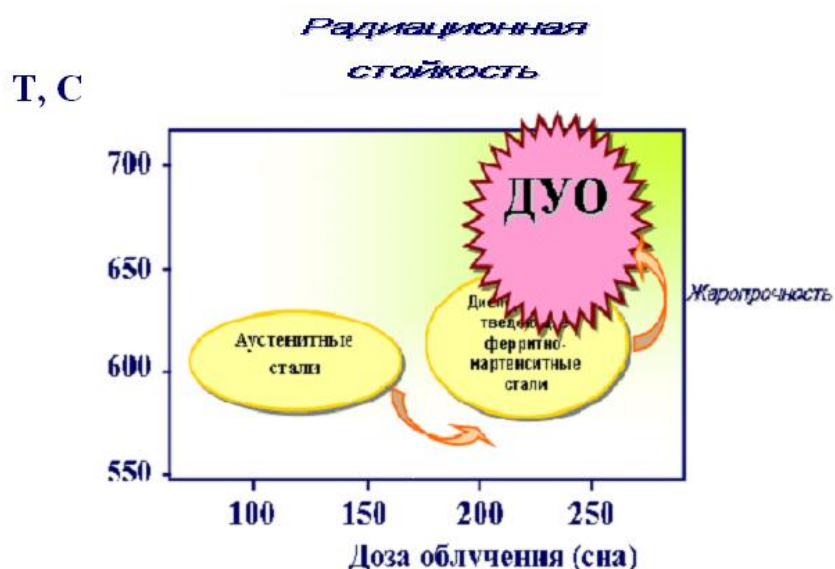
В результате исследований воздействия нейтронных и тяжелоионных пучков на структуру материалов создан миниатюрный сканирующий туннельный микроскоп для исследования и контроля деградации поверхности элементов и узлов непосредственно внутри ядерных и термоядерных установок. Конструкция микроскопа позволяет внедрять его с помощью имеющегося в наличии манипулятора внутрь установки и исследовать поверхность рабочих элементов во время работы установки, в том числе и в труднодоступных местах. Предложена методология обеспечения надежности, ресурса и безопасности ядерных энергетических установок (ЯЭУ) с учетом процессов деградации материала в опасных зонах несущих конструкционных элементов, а также уменьшения их прочности в результате процессов усталости, коррозии, распространения трещин. Безопасная эксплуатация оборудования и трубопроводов ЯЭУ при наличии дефектов может быть обеспечена посредством контроля деградационных процессов на основе эксплуатационного мониторинга ресурса [4].

Создан новый структурный подход, заключающийся в учете состояния границ зерен при конструировании сверхпластичных керамик. Установлена зависимость между минимальной величиной зерен и расстоянием между дислокациями, позволяющая прогнозировать режимы получения ультрамелкозернистой структуры в материалах. Методом 3-D молекулярной динамики исследован процесс разрушения идеального кристалла меди при постоянной скорости деформации. Показано, что кристалл разрушается в

мезоэчейке, в которой величина относительной деформации достигает некоторого критического значения. Само это значение определяется в квазистатическом численном эксперименте из условия равенства нулю сил взаимодействия атомов, находящихся в плоскостях, между которыми произошел разрыв, и хорошо совпадает с данными экспериментов. Таким образом, предложенный подход позволяет расчетным путем определять критерий разрушения по критическому значению относительной деформации.

При фреттинг-коррозии происходит коррозионно-механическое изнашивание соприкасающихся металлов при малых относительных перемещениях. Результат изнашивания – интенсивное хрупкое разрушение поверхностей трения. При фреттинг-коррозии одновременно протекают два процесса – схватывание и окисление, - причём их интенсивность значительно выше, чем в условиях обычного трения скольжения. Схватывание - местное соединение контактирующих поверхностей - наблюдается даже при невысоких нагрузках. Разрушение поверхности при фреттинг-коррозии проявляется в виде натиров, налипаний, раковин или вырывов, заполненных продуктами изнашивания. Первым диагностическим признаком фреттинг-коррозии служит появление на поверхности пятен, в которых находятся деформированные оксиды. Рост амплитуды колебаний трущихся тел приводит к разрушению поверхности вследствие отслоения частиц материала и увеличения толщины оксидных плёнок.

При разработке новых коррозионно-стойких сталей создании и применении защитных покрытий эффективным методом является модифицирование поверхностных слоев с применением концентрированных потоков энергии (импульсные электронные пучки, потоки плазмы). На основе нанотехнологических представлений разработана методика жидкофазного поверхностного легирования материалов с помощью концентрированных потоков энергии.



*Рис. 10. Схема, иллюстрирующая потерю эффекта дисперсионного твердения в ферритно-мартенситных сталях при температурах выше 920 К и эффективность дисперсного упрочнения оксидными частицами ДУО – сталей при температурах выше 970 К*

Энергетическая стратегия предусматривает постепенный ввод новой ядерной энерготехнологии на быстрых нейтронах с замыканием ядерного топливного цикла с МОКС – топливом. Дальнейшее развитие атомной

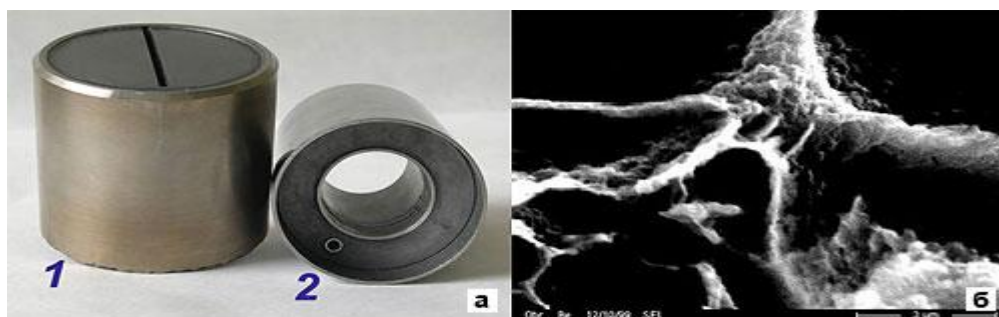
энергетики потребует включения в структуру мощностей АЭС быстрых реакторов.

На сегодняшний день, использование аустенитной стали ЧС68 (06X16Н15М2Г2ТФР) для оболочек твэлов и ферритно-мартенситной стали ЭП450 (1Х13М2БФР) в качестве чехлов обеспечили работоспособность ТВС в реакторе БН-600 до повреждающей дозы 83 с.н.а. и выгорания топлива 11% т.а. Однако достигнутое выгорание топлива не обеспечивает эффективных технико-экономических показателей топливного цикла БН. На данный момент ограничение максимального выгорания топлива связано с относительно низкой радиационной стойкостью аустенитных сталей и низкой жаропрочностью ферритно-мартенситных сталей. Жаропрочность высокопрочных стареющих сталей определяется устойчивостью упрочненной частицами стальной матрицы при повышенных температурах и нагрузках. Обычно применяемые для целей упрочнения частицы интерметаллидных фаз или дисперсные карбиды при температурах более 700С начинают коагулировать и растворяться. В настоящее время для реакторов типа БН в качестве перспективных конструкционных материалов для поэтапного повышения выгорания рассматриваются, стали практически всех классов: аустенитные, ферритные и ферритно-мартенситные.

Впечатляющие характеристики ДУО-сталей, как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости (рис. 10), позволяют

планировать использование подобных сталей в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора [16].

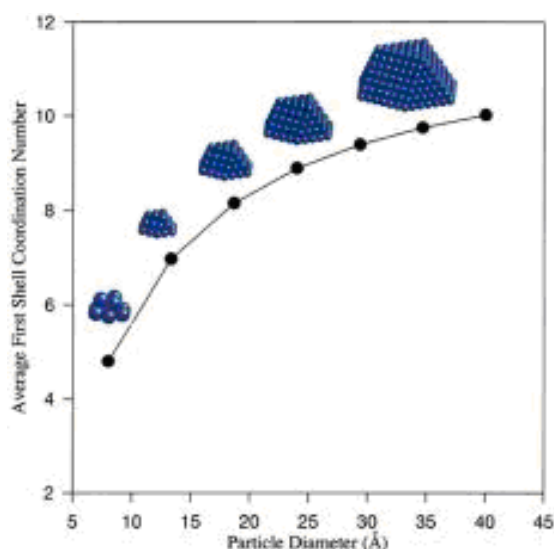
**Нанокаркасы и пористая нанокерамика.** Важным направлением в нанотехнологиях является создание из различных функциональных материалов пористых нанокаркасов с толщиной стенки отдельных пор 10-100 нм и размером ячейки до 1000 нм. На рис.11 показана структура нанокаркаса из бериллия с низкой плотностью и образцы элементов конструкций blankets ИТЭР на основе бериллиевых пористых нанокаркасов [14]. Основными направлениями разработки нанокаркасов является получение сверхпрочных и сверхлегких конструкционных материалов для создания высокопрочных пористых емкостей для хранения высокоэнергетических веществ, включая водород.



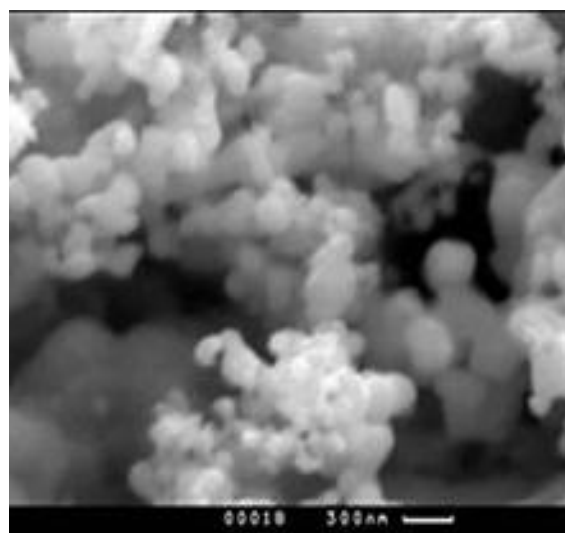
*Рис.11. Пористый бериллий для blankets ИТЭР: а – детали устройств; б – сверхпрочный нанокаркас из бериллия*

В качестве материалов для построения каркаса используются металлы, интерметаллиды и керамика. Исследование свойств нанопорошков металлов с различной кристаллической структурой в зависимости от размера частиц показало, что структура на атомном уровне в частицах существенно отличается от атомной структуры даже микроскопических металлов. Так на

рис. 12 приведена зависимость координационного числа (КЧ) для платины с ГЦК структурой (КЧ=12) в зависимости от размера частиц. Видно, что даже при размере частиц 40 Å число ближайших соседей достигает только значения КЧ=10. На основе исследования нанопорошков тантала, ниобия и алюминия разработана оригинальная технология получения нанопорошков Ta и Nb для высокочастотных конденсаторов (рис. 13). Получены порошки с рекордными электрофизическими свойствами: с удельным зарядом до 150000 мкКл/г.



**Рис. 12. Зависимость числа ближайших соседей от диаметра частицы Pt [Frenkel et al. J. Phys. Chem.B. v.105, 2001,12689]**



**Рис. 13. Нанопорошки. Ta и Nb для высокочастотных конденсаторов**

Пористая нанокерамика характеризуется существенно нелинейными механизмами упругой деформации, что обеспечивает высокие характеристики ее прочности, износостойкости и вязкости разрушения.

Структура нанокристаллических керамик на атомном уровне также отличается от структуры крупнозернистых материалов существенными особенностями. Это приводит к принципиальным отличиям в проявлении упругих, демпфирующих, прочностных, тепловых, электрических, магнитных и диффузионных свойств. Причем такие отличия обусловлены не только малым размером зерен в нанокристаллических материалах, но и большой долей и особым состоянием границ зерен в них.

В последние годы успешно решается и проблема изготовления крупногабаритных заготовок с нано - и субмикрокристаллической структурой на основе технологий получения нанокерамических порошков. Предложены методы, позволяющие получать нанопорошки методом электрического взрыва, испарением мишени импульсным CO<sub>2</sub>-лазером и импульсные электромагнитные прессы для компактирования нанопорошков.

Это позволяет получать слабо агломерированные нанопорошки металлов, сплавов и керамик со средним размером частиц в области 20-100 нм при производительности до 200 г/час и затратах энергии до 5 кВтч. Форма частиц близка к сферической. Получены нанопорошки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NiO и др. Средний размер частиц 15-50 нм, форма частиц близка к сферической, но в некоторых случаях (NiO) имеются и частицы с формой, близкой к параллелепипеду или кубу. При средней мощности излучения 650 Вт производительность установки составляет от 20 до 60 г/час, а средний размер частиц 10-15 нм. Создание износостойких материалов исследовалось



на основе порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; с добавкой порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , а также на основе порошков  $\text{MgAl}_2\text{O}_x$  полученных взрывом проволоки из сплава  $\text{Al}$  с  $\text{Mg}$ . Средний диаметр частиц 9.4 нм. Показано, что микротвердость таких керамик достигает 24 ГПа при размере зерна не выше 300 нм. Примеры созданных изделий из высокопрочных керамик показаны на рис.28. Такие изделия применяются для агрегатов гидроабразивного резания и для топливных энергетических элементов.

**Наномембраны и нанофильтры.** Металлические объемные нанофильтры перспективны для использования в системах водоподготовки и очистки теплоносителя реакторов АЭС. Наномембраны, нанофильтры, нанокатализаторы используются в технологиях обращения с ОЯТ и РАО, в системах водоподготовки и очистки теплоносителей, дожигания радиолитического водорода, очистки воздуха и технологических газов и др. целей. Опытно-промышленные установки с использованием нанофильтрации используются в России для дожигания водорода в системах водородной безопасности АЭС, для переработки жидких радиоактивных отходов, очистки газов от радиоактивных аэрозолей, тонкой очистки воздуха и технологических газов [12-16].

Мембранная технология позволяет снижать активность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на четыре порядка. Нанофильтры (цеолит,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксиды  $\text{Cu}, \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Bi}$ ) – это новое направление использования развития нанотехнологии для ультрафильтрации, основанное на создании в объеме

системы сообщающихся разветвленных каналов, имеющих нерегулярное сечение от микрометрического до нанометрического размера. Металлические объемные нанофильтры перспективны для использования в качестве тепловых труб. Изделия подобного типа используются в космосе, как элементы системы обеспечения жизнедеятельности космонавтов на МКС, используются в медицинской технике для стерилизации жидкостей, очистке сред в пищевой промышленности.

Сравнительно малое внимание уделяется пока фуллеренам, углеродным нанотрубкам и графенам. Способность изменять проводимость на порядки величины делает нанотрубку идеальным элементом для нового поколения электроники — молекулярной электроники. Нанотрубки могут быть использованы для упрочнения связующих при производстве роторов урановых центрифуг. Еще одно важное свойство УНТ обусловлено уникальными сорбционными способностями. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Значение удельной поверхности нанотрубок достигает рекордной величины  $2600 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Благодаря этому, а также из-за наличия внутри УНТ полости, нанотрубка способна поглощать газообразные и жидкие вещества. Поскольку диаметр внутреннего канала УНТ лишь в 2-3 раза превышает размеры молекулы, капиллярные свойства нанотрубки проявляются на нанометровом масштабе.

**Сверхпрочные и высоко-электропроводные материалы.** Для термоядерных реакторов требуются и обычные проводящие материалы с высокой проводимостью и прочностью, способные работать в сильных магнитных полях и выдерживать высокие механические нагрузки.

Таковыми материалами, например, являются нанокмпозиционные проводники на основе сплавов Cu-Nb, имеющие прочность стали и электропроводность, близкой к меди. Для исследовательской техники и бытового применения требуются сверхпрочные и упругие высоко электропроводные материалы.

Ряд современных исследовательских проектов предполагает использование импульсных магнитных полей предельно высокой интенсивности, с индукцией более 50 Тл. Создание импульсных магнитных систем потребовало разработки новых обмоточных материалов с уникальным сочетанием высоких прочностных и электропроводящих свойств.

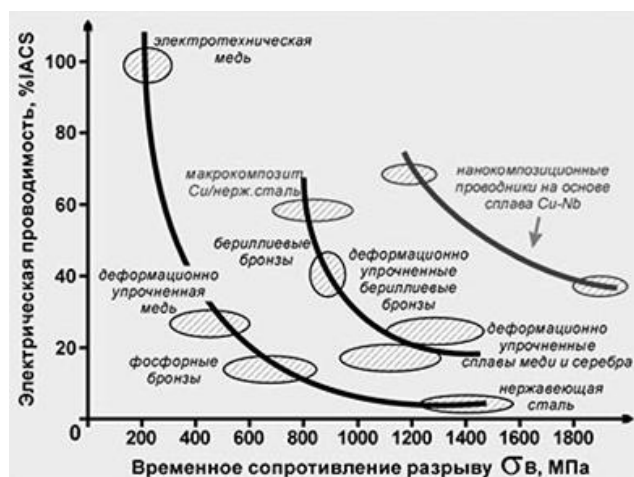


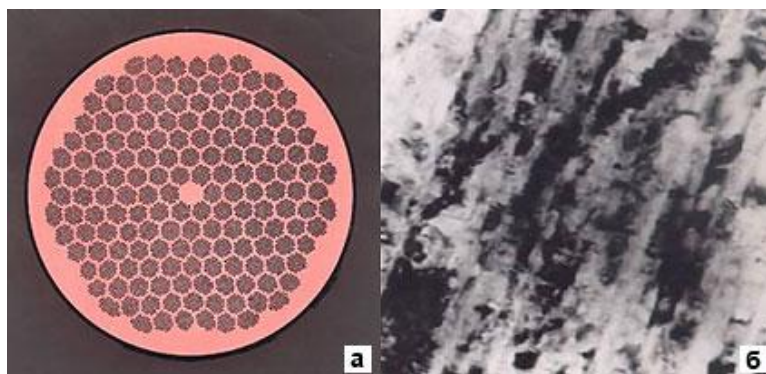
Рис.14. Сравнение характеристик различных проводников

Разработаны технологии нового класса высокопрочных Cu-Nb обмоточных проводов прямоугольного сечения со следующими свойствами: предел прочности 1100-1250 МПа; электропроводность около 70% от меди. Наноккомпозит имеет прочность стали при электропроводности, близкой к меди. Разработаны технические высокопрочные Cu-Nb тонкие провода диаметром от 0,4 мм до 0,05 мм со следующими свойствами: предел прочности 1300-1600 МПа, электропроводность 70-80 % от меди. Показана принципиальная возможность создания контактных проводов нового поколения с существенно более высоким комплексом свойств путем использования наноструктурных компонентов. На рис. 14 показано место новых наноструктурных электропроводных композитов по отношению к другим известным проводящим материалам.

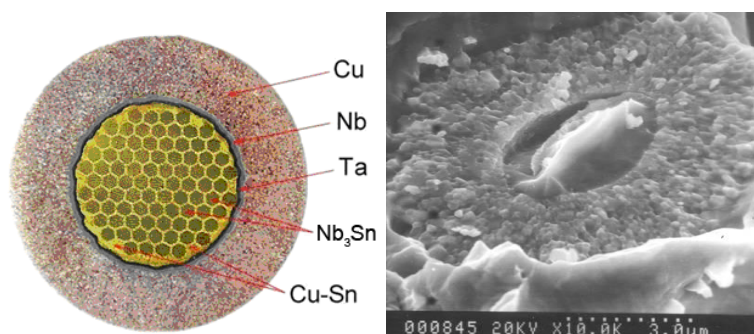
**Сверхпроводящие наноструктурированные материалы для термоядерной энергетики.** Разработка сверхпроводящих материалов в виде наноструктурных сверхпроводников является примером разработки, изначальной целью которой явилось получение объемных наноструктурированных материалов.

В результате перехода к нанометрическим структурам удалось в несколько раз увеличить токонесущую способность сверхпроводников, что позволило создать мощные магнитные системы и экономить при этом до 30% электроэнергии. Мощные магнитные поля, удерживающие плазму в

термоядерных реакторах, создаются сверхпроводящими системами. Примеры структур сверхпроводящих нанокompозитов показаны на рис. 15 и 16.



**Рис. 15. Сверхпроводящие наноструктурированные материалы для термоядерной энергетики [14]; а) провод Nb-Ti сверхпроводника, диаметр провода 0,85 мм, размер выделений титана в волокнах 10-50 нм (б)**



**Рис. 16. Микроструктура провода Nb<sub>3</sub>Sn сверхпроводника (слева). Комплекс свойств достигается при размере кристаллитов 20-30 нм (справа)**

В России по промышленным технологиям, разработанных в Бочваровском Институте, изготовлено более 100 тонн многокилометровых сверхпроводящих нанокompозитов с размером структурных составляющих 1-50 нм. Ставится задача по разработке сверхпроводящего наноструктурированного кабеля, работающего в области азотных температур.

**Магнитные нанокompозиты.** В настоящее время производители проявляют повышенный интерес к композитным магнитам, которые обеспечивают повышение уровня технических параметров магнитных систем при одновременном уменьшении их габаритов. Прежде всего, новые магнитные материалы используются в малогабаритных, сверхскоростных электродвигателях и генераторах для авиакосмической, автомобильной и приборостроительной отраслей. Так, на основе эффекта Виганда были созданы магнитные микрокомпозитные материалы на основе сплавов Co-Fe-Nb и Fe-Ni [31, 32]. Получение бистабильного магнитного провода заключается в том, что заготовку, состоящую из магнитомягкой сердцевины и магнитополужесткой оболочки, подвергают обжатию и волочению. Затем ее отжигают при 1000-1200 °С, проводят волочение до конечного диаметра 0,1-0,3 мм и подвергают деформации. Деформация заключается в растяжении усилием 5-10 кг/мм<sup>2</sup> и кручении с плотностью прокручивания 2-5 об/см. В результате такой обработки петля гистерезиса провода приобретает два участка со скачкообразным изменением намагниченности при значениях внешнего магнитного поля. При перемагничивании бистабильного магнитного провода внешним полем в считывающей катушке, размещенной на проводе, наводится импульс электродвижущей силы, соответствующий основному или дополнительному скачкам намагниченности. Разработана и запатентована технология [14] получения нанокристаллических магнитных материалов методом центробежного распыления расплава (рис. 18).

Нанокристаллические магнитные материалы превосходят известные ферриты бария и стронция по магнитной энергии в 6-8 раз.



Рис. 17. Магнитные нанокompозиты: а – слитки, б – аморфный порошок, в – изделия

Высокие магнитные свойства композитных магнитов достигаются при точном соблюдении фазового состава материала и создании структуры с размером кристаллитов основной магнитной фазы 20-30 нм. Для этого используется многоэтапная технология, включающая: получение слитков исходных сплавов в вакуумных индукционных печах; центробежное распыление и получение порошков сплавов в аморфном состоянии; кристаллизационный отжиг и получение порошков с требуемой нанокристаллической структурой.

Магнитные нанокompозиты перспективны для использования в приборах диагностики состояния элементов конструкций активных зон ядерных реакторов, а также для использования в магнитных подвесах высокоскоростных устройств, используемых в атомной технике.

**Наноматериалы в системах безопасности.** Современные достижения в области наноматериалов и нанотехнологий открывают новые возможности для повышения характеристик систем безопасности и являются по своей сути инновационными, поскольку направлены на создание, главным образом, новой продукции, востребованной рынком систем безопасности. В ближайшие годы наиболее перспективны такие направления использования нанотехнологий в системах безопасности, отраженные в следующих примерах создания технических средств безопасности на базе нанотехнологий и наноматериалов:

- Нанодатчики на различных физических принципах: туннельные датчики давления; интеллектуальные датчики «умная пыль»; распределенные массивы наносенсоров типа «умная пыль» для охраны границ и периметров объектов; датчики сверхраннего обнаружения пожаров. Нанодатчики на основе туннельного эффекта обладают сверхвысокой чувствительностью в диапазоне от 0,1 Гц до 200 кГц и могут быть использованы в системах сейсмо- и акустолокации, мониторинга, контроля прочностных характеристик материалов. Чувствительным элементом датчика является наносистема, состоящая из проводящей иглы, выполненной с применением кремниевой микромеханики, сверхтонкой слоистой гофрированной мембраны и системы поддержания туннельного тока.

- Антитеррористические средства, в т.ч. спектральные наноанализаторы сверхнизких концентраций запрещенных к распространению веществ.



Многофункциональные сенсоры «электронный нос» для обнаружения и идентификации сверхмалых количеств опасных веществ. На рис. 36 показана наносенсорная нейрноподобная система «Электронный нос», включающая в себя блок наносенсоров, систему записи регистрации сигналов и программное обеспечение распознавания обонятельных образов. Принцип работы прибора заключается в измерении электропроводности набора химических сенсоров при их взаимодействии с парами веществ.

В результате адсорбции молекул исследуемого вещества электропроводность чувствительных материалов сенсоров увеличивается. Математическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать химический образ анализируемого вещества.

- Системы контроля и управления доступа, контроля: идентификационные документы и системы контроля и управления доступа на базе нанометок и нанопамати; замковые устройства для режимных помещений с уникальными электронными ключами – нанометками; Новые средства и методы контроля и защиты документов от подделки, например на основе наноматериалов, микропечати, тонких электронных схем, бумаги с добавлением наночастиц, компактных устройств считывания данных.

- Более компактные и информативные портативные и стационарные металлоискатели и детекторы движения на основе наносенсоров. Технологии создания наноразмерных гетеромагнитных структур с повышенной

устойчивостью к механико-климатическим воздействиям и воздействиям специальных факторов.

- Технологии получения и нанесения нанокompозитных многофункциональных защитных покрытий на конструктивные элементы технических средств и систем безопасности. Основные характеристики покрытий: увеличенный в 2–4 раза срок службы конструктивных элементов систем безопасности в условиях воздействия агрессивных химических кислотно-щелочных сред, а также повышенной влажности и соляного тумана, повышенная до 20 дБ помехозащищенность систем безопасности в условиях воздействия повышенных электромагнитных помех и радиационного фона.

Наноструктурные материалы приобретают важную роль в атомной энергетике как конструкционные и функциональные материалы практически на всех стадиях ядерного топливного цикла. Чрезвычайно важным является образование в наноструктурных материалах после облучения упорядоченной наноструктуры из новых фаз с периодом в несколько нанометров, способствующей сохранению свойств материалов при высокодозном облучении. Обнаруженное явление может явиться началом развития нового направления радиационного материаловедения – создание конструкционных материалов, «положительно» реагирующих на фактор радиационного воздействия.

Перспективы применения нанотехнологий в ядерной энергетике связаны с созданием наноструктурных материалов и покрытий конструкционных элементов АЭС и будущих ТЯР с целью повышения твердости, коррозионной и радиационной стойкости, разработкой методов модифицирования ядерного топлива (карбонитрид  $\text{UZrCN}$  легированный наноалмазом), создание наноструктурных композитов системы  $\text{SiC} / \text{SiC}$  для ТЯР, созданием фильтров и мембран, наноструктурных суперпроводников и сверхпроводников, разработкой новых систем доступа и контроля безопасности АЭС.

Увеличение эффективности работы и срока службы перспективных реакторов на быстрых нейтронах требует неразрывно связано с разработкой радиационно-стойких конструкционных материалов таких как новый класс ферритно-мартенситных сталей, упрочненных частицами оксидов нанометрового размера (ДУО-стали) и обладающими при этом высокими прочностными и механическими свойствами.

Этот путь лежит в глобальном направлении создания конструкционных материалов, упрочненных высодисперсными неметаллическим частицами (наночастицами) и предназначенными для элементов активных зон перспективных ядерных реакторов. Данное направление интенсивно развивается в странах, имеющих развитую инфраструктуру ядерной энергетики (Россия, США, Япония, Китай, Франция, Украина).

Впечатляющие характеристики ДУО-сталей, как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости позволяют планировать использование подобных сталей в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и blankets термоядерного реактора.

Другие применения нанотехнологий в энергетике: солнечные батареи, химические преобразователи энергии, новые источники хранения энергии, реакторы по переработке углеводородного сырья в водородное топливо, накопители водорода (нанотрубки, наноgetter). Переход к наноструктурным материалам позволит создавать для ядерной энергетике материалы с качественно новыми свойствами и создавать новые направления разработок энергетического оборудования. Поэтому актуальной задачей является ускоренное развитие работ в области нанотехнологий и наноматериалов, призванное обеспечить реализацию экономической стабильности и инновационные преобразования промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.А. Азаренков, Ю.А. Булавин, И.И. Залюбовский, В.Г. Кириченко, И. М. Неклюдов, Б. А. Шиляев. Ядерная энергетика. Харьков.: Изд-во ХНУ шимени В.Н. Каразина.-2012.-480с.
2. Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества: материалы совместного совещания-семинара РАН и НАНУ: 21-23 октября 2008 г., ЛОК «Колонтаево» (г. Электросталь). – М.: Наука, 2009. – 357 с.
3. Н.А. Азаренков, В.Н. Воеводин, В.Г. Кириченко, Г.П.Ковтун. **НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ** Вісник Харківського національного університета імені В.Н. Каразіна. №887. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". Вип. 1/45/- 2010.- С. 4-24.
4. Второй Совместный российско-украинский научно-технический совещание-семинар «Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого международного сотрудничества». Энергодар, Украина, 20-22 октября 2009 г.
5. Ю.П.Солнцев. **РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ**. [naukaspb/spravochnik/Metal](http://naukaspb/spravochnik/Metal)
6. Р.Фейнман. Внизу полным полно места: приглашение в новый мир физики//Химия и жизнь.-2002.-№12.-С.20-26.
7. А.В. Путилов. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли. // Российские нанотехнологии.-2007. -Т.2, № 9-10.-С. 6-11.
8. В.С. Агеев, М.В. Леонтьева-Смирнова, А.А. Никитина и др. Развитие работ по ферритно-мартенситным сталям для инновационных ядерных реакторов на быстрых нейтронах /Тр. 18-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 8-13 сентября 2008, Алушта. Харьков, «Талант-Трейдінг», 2008, с. 234.
9. М.В. Леонтьева-Смирнова, В.С. Агеев, Ю.П. Буданов, Н.М. Митрофанова, А.В. Целищев. Конструкционные материалы активных зон российских быстрых реакторов. Состояние и перспективы / Тр. 18-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 8-13 сентября 2008, Алушта. Харьков, «Талант-Трейдінг», 2008, с. 6.
10. Huetj J.J. Sintered Metal-Ceramic Composites // Elsevier Science Publishers B. V Amsterdam, 1984. P.197-212.
11. Dewilde L., Gedopt J., Delbrassine A., Driesen. and Kazimierzak B. Proc.of the Inter. Conf. of Materials for Nuclear Reactor Core Application, Bristol, 1987. P.271-276.
12. Tian Yun, Shan Binguang, Pan Qingchun, Sun Jiguang. Stadies on ODS ferritic alloy for advanced LMFBR cladding application in CISRI. Proc.Mater. for Advanced Energy Systems&Fission and Fusion Engineering, Southwestern Institute of Physics, Chengdu, China, 1995. P. 110-115
13. Tian Yun, Shan Binguang, Liu Guangzu et al. An overview of several iron base oxide dispersion strengthened alloys for nuclear application. Mater. for Advanced Energy Systems & Fission and Fusion Engineering / Ed. A.Kohuama et al. Japan. Soc. Mater. Advanced Energy Systems, 1994. P. 307-312.
14. Asano K., Kohno Y., Kohyama A., Suzuki T. And Kusanagi H. Microstructural evolution of an oxide dispersion strengthened steel under charged particles irradiation // J.Nucl.Mat. 1988. V.155-157. P. 928-934.
15. S.Ukai, T.Nishida, K.Kaneda, T.Okuda, M.Fujiwara, K.Asabe and S.Hagi. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steel for fast reactor core application. The fourth Japan – China symposium on Materials for Advanced Energy Systems & Fission and Fusion Engineering ‘ 96.
16. F.Carre, P.Yvon, P.Chair. Innovative Reactor Systems and Reguirements for Structural Materials. Workshop on SMINS, Karlsruhe, Germany, June 4-6, 2007.
17. Miller M.K., Hoelzer D.T., Babu S.S., Kenik E.A., Russell K.F. High Temperature Microstructural Stability of a MA/ODS Ferritic Alloy. High Temperature Alloys: Processing for

Properties. Edited by G.E. Fuchs and J.B. Wahl TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2003.

18. S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita. Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents . J.Nucl.Mat.2004. V.329-333. P. 372-376.

19. В.С. Карасев, С.Д. Мамчич, Ю.П. Мельник-Куцин, В.И. Славута, И.И. Иванова, А.Н.Демидик, И.М. Неклюдов, Б.В. Матвиенко. Влияние облучения нейтронами и заряженными частицами на радиационную стойкость дисперсно-упрочненной ферритной стали //Радиационные эффекты в металлах и сплавах. Алма-Ата, 1983, с.127-131.

20. И.М. Федорченко. И.И. Иванова, А.Н. Демидик, Е.Н. Логунцев, В.М. Налесник, М.В. Аверина. Влияние облучения на структуру и свойства дисперсноупрочненной ферритной стали //Труды Международной конференции по радиационному материаловедению. Алушта, 1990, с.89-95.

21. И.И.Иванова, А.Н. Демидик, В.В.Попович, С.А.Кохтев. Исследование коррозионной стойкости ферритных дисперсно-упрочненных сталей, предназначенных для горячей зоны атомных реакторов//Порошковая металлургия.1997, № 3/4, с.25-31.

22. И.И.Иванова, А.Н.Демидик. Ферритные дисперсно-упрочненные стали для горячей зоны реакторов на быстрых нейтронах. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2001. №4(80), с.65-68

23. В.С. Агеев, А.А. Никитина, В.В. Сагарадзе, Б.В. Сафронов, А.П. Чуканов, В.В. Цвелев. Использование методов металлургии распыленных и быстрозакаленных порошков для изготовления оболочек твэлов из дисперсно-упрочненных оксидами (дуо) жаропрочных ферритно-мартенситных. сталей.//Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2007. №. 2(90), с. 134-141.

24. T. Okuda, M. Fujiwara Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel. Journal of Materials Science Letters 14 (1995) pp. 1600-1603.

25. D.K.H. Mukhopadhyay, F F.roes, D.S. Gelles. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steel for fusion // J.Nucl.Mat. 1998. V.258-263. P. 1209-1215.

26. V. Ivanov, S.Paranin, V. Khrustov et al. Processing of Nanostructured Oxide Ceramics with Magnetic Pulsed Compaction Technique // Key Engineering Materials. 2002. V. 206-213. P. 377-380.

27. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. /П.Харрис- М.: Техносфера, 2003.-336 с.

28. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки //Успехи физических наук. – 1997.- Т 167, № 9 – С. 945 - 972

29. Scott Bunch, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M. van der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead and Paul L. McEuen\*Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. Nano Lett., 2008, 8 (8), pp 2458–2462

30. В.Л. Гинзбург, Е.А. Андрюшин. Сверхпроводимость.-М.:Альфа-М. 2006.-324с.

31. А.И. Великодный, В.Г. Кириченко. Магнитные сплавы для вигандовских технологий.//Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы.- Харьков:ННЦ ХФТИ, ИПЦ "Контраст", 2002.-с.180-182.

32. Н.А. Азаренков, А.И. Великодный, В.Г. Кириченко, Т.А. Коваленко, М.Г. Компаниец, С.Ю. Кочетова. Генерация электромагнитных импульсов при циклическом перемагничивании деформированных ферромагнитных сплавов// Вісник Харківського національного університета. №.832. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". Вип. 4/40/. 2008. с.25-45.